

福山大学生命工学部研究年報 (10), 27-39 (2011)

## アマランス澱粉の構造と物性

井ノ内直良<sup>\*</sup>、田口恭平、前田祐里、不破英次

アマランス・クルエンタス(*Amaranthus cruentus*) とアマランス・コウダタス(*A. caudatus*) の澱粉の構造と物性を調べた。アマランスの種子は一般穀類と比べてタンパク質、脂質、灰分、繊維が豊富で、しかも穀物の第一制限アミノ酸のリシン含量が高いため、小麦やトウモロコシよりもアミノ酸バランスが良い。アマランス種子の主成分は澱粉であり、澱粉粒径は  $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$  と小さくアミラーゼにより消化されやすい。*A. cruentus* 11 試料 (生産地: メキシコ、アメリカ、グワテマラ、中国)、*A. hybridus* 1 試料 (生産地: 中国)、*A. caudatus* 9 試料 (生産地: ボリビア、ネパール、アルゼンチン、ペルー) が 2000 年に信州大学農場で栽培された。実験には比較試料として、市販のノーマルコーンスターチとワキシコーンスターチを使用した。澱粉粒は冷アルカリ浸漬法により、アマランスの完熟種子より調製した。ヨウ素・澱粉複合体の吸収曲線、枝切りした澱粉の HPLC および HPAEC-PAD、澱粉の DSC などの測定を行った。ヨウ素染色で褐色に呈色した穀粒の澱粉をイソアミラーゼで枝切りした溶出曲線で、澱粉のアミロース画分に相当する Fr.1 の含量は 0% であった。従って、ヨウ素染色法で褐色を呈した穀粒の澱粉はモチ性であることが明らかとなった。*A. caudatus* のモチ性の報告はこれがはじめてである。*A. caudatus* の澱粉の糊化ピーク温度は *A. cruentus* と比べて低かった。これらの結果は、アマランス澱粉において、澱粉の糊化温度とアミロペクチンの 6~12 量体の単位鎖割合との間に負の相関があることを示している。

キーワード: アマランス, 澱粉,モチ性, *A. cruentus*, *A. caudatus*

21 世紀の人類の食糧確保は急務を要する問題であり、農業技術の向上や遺伝子工学を中心とするバイオテクノロジーによる主要食糧の増産に期待が高まっている。しかしながら、これまであまり利用されてこなかった資源植物を見直すことも質的に豊富な食材料の確保につながることから、消費者ニーズの多様化傾向とも相まって重要なことと考えられる。

単子葉類イネ科に属する米、小麦、トウモロコシなどが穀物 (cereal、シリアル) と称されるのに対して、アワ、キビ、ヒエ、アマランス、キノア、ソバなどのような双子葉類に属する澱粉性種子は擬穀物 (pseudocereal、シュードシリアル) と呼ばれる。擬穀物は一般の穀物に比べて、タンパク質含量が高く、しかもアミノ酸組成が良いので栄養価に優れている。わが国でもアマランスは中南米原産の新しい食品素材として脚光を浴び

---

〒729-0292 福山市学園町 1 番地三蔵 福山大学生命工学部生命栄養科学科、応用生物科学科。

<sup>\*</sup>Tel : +81-84-936-2111, Fax : +81-84-936-2023, E-mail : [inouchi@fubac.fukuyama-u.ac.jp](mailto:inouchi@fubac.fukuyama-u.ac.jp)

るようになり、平成 17 年からは五訂増補日本食品標準成分表にも掲載されるようになった。しかも食品群の 1 群の穀類に属し五十音順表記ということで、成分表の最初に掲載される食品となった。

アマランス (*Amaranthus*、以後 A. と略す) はヒユ科に属する植物で野生種を含めると約 70 種が世界各地に分布している。おもな栽培種は、穂が主茎頂部に竹ぼうきを立てたように直立するセンニンコク類の *A. cruentus* (アマランス・クルエンタス) (写真 1) と *A. hypochondriacus* (アマランス・ヒポコンドリアカス) (写真 2)、そして主茎頂部についた穂がひも状に垂れ下がるヒモゲイトウと呼ばれている *A. caudatus* (アマランス・コウダタス) (写真 3) の 3 種である。



(写真 1) *A. cruentus*



(写真 2) *A. hypochondriacus*



(写真 3) *A. caudatus*

センニンコク類の *A. cruentus* と *A. hypochondriacus* はともに新大陸起源の栽培植物で、*A. cruentus* は南米アンデス高地で、*A. hypochondriacus* は北米のメキシコ付近でそれぞれ栽培化された植物である<sup>1)</sup>。特に *A. hypochondriacus* はアステカ王朝時代には重要な年貢用の穀物であった<sup>2)</sup>。しかし現在では、主な生産国はアメリカ、メキシコ、ペルーなどの新大陸よりも、ユーラシア大陸、特にヒマラヤ山麓やインド南部を中心に中国にまでその分布が知られている。世界全体では少なくとも 3,000 トン以上生産されていると見積もられているが、正確なところは不明である。このように現在のところ、米、小麦、トウモロコシのような主穀にはなっておらず、minor crops として栽培面積の少ない低利用作物ではあるが、定着した作物である。ネパールでは種子を炒ってポップコーンのようにはぜて膨らむので、それをバター茶や蜂蜜と混ぜて食べたりしているが、インドでは粉にして独特のパンが作られている<sup>3)</sup>。

アマランスはトウモロコシと同じ C4 植物に分類され、成長が早く、乾燥や高温に対する耐性がきわめて大きい。またその種子は、米、小麦、トウモロコシのようなイネ科の穀類種子に比べてタンパク質、脂質、ビタミン、無機質 (特にカルシウムと鉄分)、食物繊維の含量がいずれも高い。さらに、そのタンパク質はイ

## アマランス澱粉の構造と物性

ネ科種子のタンパク質に一般に不足している必須アミノ酸のリシンやトリプトファン含量が高いため、近年、栄養学的に 21 世紀の食糧あるいは飼料の資源として注目されるようになってきた。

このようにすぐれた穀物が近年まで注目されなかったのは不思議である。その理由として、かつてアマランスの種子は、アステカ、マヤ、インカ族の重要な穀物のひとつであったが、16 世紀スペイン人による征服後、さらにコロンブスの新大陸発見以降、新旧大陸間で作物交流が行われ、その過程でアマランスはしだいに忘れ去られた作物となったと考えられている。

食糧作物としてアマランスが再び脚光を浴びたのは、1973 年に Dounton<sup>4)</sup>によってアマランス種子のリシン含量が一般穀類に比べて約 2 倍高いことが報告されたことによる。これが引き金となって、アメリカ化学アカデミーがアマランスをはじめ将来経済的に価値のある低利用あるいは未利用資源植物の研究開発を奨励した。その後、アマランスに関する国際会議もしばしば開催され、農学、栄養学、食品学の領域の研究者も増加し、米、小麦のアレルギー代替食への応用、ラットの肝臓脂肪含量低下による脂肪肝抑制作用<sup>5)</sup>、アマランス酢の酸発酵物の高血糖改善作用<sup>6)</sup>などが報告されている。

以上のように、アマランスは種子中にいろいろな有用成分が含まれている魅力的な植物資源ではあるが、アマランス種子の主要成分はやはり澱粉であり、種子乾物重量の 60%以上を占めている<sup>7)</sup>。1975 年に京都大学の阪本寧男教授がネパールで採取し、京都大学農場で栽培採種した数種のアマランス種子の澱粉について分析を大阪市立大学不破英次教授に依頼された。分析の結果、アマランスの澱粉粒は直径が  $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$  と植物澱粉の中でも平均粒径が最も小さく、さらに重要なことは *A. hypochondriacus* には同一植物種の中にウルチ種とモチ種のあることがわかった。当時、同一植物種にウルチ種とモチ種の存在が知られていたのは単子葉植物のイネ科数種類の植物だけであったので、双子葉植物のヒユ科にもモチ種が存在することがはじめて明らかにされた<sup>8,9)</sup>。さらに *A. hypochondriacus* の澱粉はアミロース含量に幅があり、*A. caudatus* には低アミロース澱粉を含むものがあることもわかった。また当時の農林水産省の奥野員敏博士がメキシコから入手した *A. hypochondriacus* のウルチ種 (Wx Wx) とモチ種 (wx wx) およびそれらを交配して作出した植物種子 (Wx wx) の澱粉の特性から、アマランス澱粉のアミロース含量は waxy 遺伝子(wx)の量に比例して変化する(遺伝子による量的効果 (dosage effect) がある) ことが明らかとなった<sup>10)</sup>。その後、アマランス澱粉と同様の平均粒径が小さい澱粉粒の検索が行われ、サトイモ<sup>11,12)</sup>あるいはコンニャク<sup>13)</sup>の澱粉粒も平均粒径がアマランス澱粉粒とほぼ同程度に小さいことがわかった。いずれにしても植物澱粉の中で、アマランスの澱粉粒径は最小の部類に属する。その他にもアマランス澱粉のおもに物理的特性に関する報告がなされている<sup>14-22)</sup>。

本稿では、世界各地で栽培されたアマランス種子から調製した澱粉の構造と物性に関して調べた結果をまとめた。実験に用いた中国産のアマランス試料穀粒は大阪市立大学の小西洋太郎先生から、中南米産のアマランス試料穀粒は信州大学の根本和洋先生からご供与いただいた。なお、中国産アマランス穀粒試料は十分な量が入手できたが、中南米産のアマランス穀粒試料は栽培実験の都合などにより入手した試料量はいずれも 0.5 g 程度と少量であった。そのため、中南米産アマランス穀粒試料およびそれらから調製した澱粉に関して、多量の試料を必要とする実験はできなかった。

## 材料と方法

## 実験材料

実験に使用した試料種子を表 1 に示した。種子収集国はアメリカ大陸のメキシコ、アメリカ、グアテマラ、ボリビア、アルゼンチン、ペルー、アジア大陸のネパール、中国の 8 カ国である。

表 1 アマランス試料の主な生産地・試料名・穀粒切片のヨウ素呈色による識別およびアマランス澱粉の穀粒からの回収率およびヨウ素吸収曲線より得られた特性値

主な生産地	試料名	試料採取国	穀粒切片の ヨウ素呈色 による識別	穀粒からの 澱粉の 回収率 (%)	ヨウ素吸収曲線	
					$\lambda_{\max}$ (nm)	B.V. (at 680nm)
中南米	<i>A. cruentus</i> No.100† @	メキシコ	モチ	41.7	536	0.07
	<i>A. cruentus</i> GA5025	米国	モチ	53.9	537	0.08
	<i>A. cruentus</i> No.100† A	メキシコ	低アミロース	50.1	544	0.10
	<i>A. cruentus</i> No.99	メキシコ	低アミロース	57.9	546	0.10
	<i>A. cruentus</i> No.84	グアテマラ	ウルチ	40.2	607	0.39
	<i>A. cruentus</i> No.89	グアテマラ	ウルチ	48.8	610	0.39
中南米	<i>A. caudatus</i> No.16	ボリビア	モチ	50.7	530	0.05
	<i>A. caudatus</i> No.18† @	ボリビア	モチ	47.0	524	0.05
	<i>A. caudatus</i> No.18† A	ボリビア	モチ	47.7	527	0.05
	<i>A. caudatus</i> No.28† @	ボリビア	モチ	50.8	515	0.05
	<i>A. caudatus</i> No.28† A	ボリビア	モチ	50.7	524	0.05
	<i>A. caudatus</i> 850001	ネパール	低アミロース	49.1	551	0.13
	<i>A. caudatus</i> Su87-871037	ネパール	低アミロース	48.0	547	0.12
	<i>A. caudatus</i> No.7	アルゼンチン	ウルチ	51.0	594	0.27
	<i>A. caudatus</i> No.42	ペルー	ウルチ	45.2	605	0.39
中国	<i>A. cruentus</i> M7	中国	モチ	52.4	534	0.09
	<i>A. cruentus</i> R104	中国	モチ	51.8	532	0.09
	<i>A. cruentus</i> K350	中国	低アミロース	55.7	547	0.18
	<i>A. cruentus</i> K459	中国	低アミロース	51.3	542	0.14
	<i>A. cruentus</i> K112	中国	ウルチ	51.4	580	0.30
	<i>A. hybridus</i> D88-1	中国	モチ	51.3	531	0.09

## アマランス澱粉の試料調製

アマランスの穀粒を約 0.5 g 秤量し、イオン交換水に浸漬させ室温で一晩放置した。翌日、乳鉢と乳棒で粉砕し、ナイロンメッシュで濾過した。濾液の遠心分離（1,870×g, 10 分間, 5℃）を行い、沈殿部分を回収した。これらの沈殿物にアセトンを加えてビーカーに移し、室温で 1 時間攪拌後、遠心分離を行い上清を捨て、蒸留水を加えて再度遠心分離を行った。沈殿物を 0.1% 水酸化ナトリウム水溶液（5℃）に懸濁し、ビーカーに移し 5℃で 3 時間攪拌した。その後 BTB 試験紙で確認しながら中性になるまで蒸留水で洗浄し、遠心分離を繰り返した。上清液が中性になった後、沈殿にアセトンを加えて懸濁後、遠心分離を行い沈殿物をドラフト内で乾燥させた。乾燥した澱粉試料を細かく乳鉢と乳棒で粉砕し、アマランス澱粉試料とした。

## 中国産アマランス穀粒中の澱粉含量の測定

中国産アマランス 6 試料の穀粒中の澱粉含量は Dekker らの方法<sup>23)</sup>を用いて次のように行った。穀粒試料を乳鉢と乳棒で粉砕した後、水分含量を 120℃乾燥法により水分含量を測定した。この水分既知の穀粒粉末 100mg を精秤し、蒸留水 2.5mL を加えて懸濁後、2N 水酸化ナトリウム 2.5mL を加えて 5℃で一晩放置することにより糊化した試料に少量の蒸留水を加え、ホモゲナイザー中に完全に洗い込み、十分に破碎した。1N 酢酸で中和し、蒸留水で 50mL に定容した。そこから 1mL を採取し、結晶グルコアミラーゼ (Sigma) の粉末を 0.4M 酢酸緩衝液 (pH4.8) で溶解した 0.03% グルコアミラーゼ酵素液 0.5mL と微生物の発生を防ぐためにトルエン 1 滴を加えて、40℃で 24 時間反応させた。この条件下で市販のトウモロコシ澱粉は完全にグルコースにまで分解された。反応終了後、水で適当に希釈し、よく攪拌してスピッツロールに移し、活性炭約 10

## アマランス澱粉の構造と物性

mg を加えて、10～15 分間放置後、1,500×g で 10 分間遠心分離した。その上清を 1 mL 取り、glucose oxidase-peroxidase 法<sup>24)</sup>で穀粒中の炭水化物起源のグルコース量を測定した。一方、50mL に定容した段階で 1 mL を採取し、glucose oxidase-peroxidase 法で最初から穀粒中に存在していた遊離グルコース量を測定し、炭水化物起源のグルコース量から差し引いた後、0.9 を乗じて澱粉量を求め、乾燥穀粒重量で除して澱粉含量を求めた。

### 中国産アマランス澱粉の粗グルコアミラーゼによる消化性の測定

不破らの方法を一部改変した井川らの方法<sup>25)</sup>をさらに少し改変して、澱粉粒の酵素消化性の実験を行った。すなわち乾燥重量で 20mg に相当する澱粉粒に、100mM 酢酸緩衝液 (pH5.5) 2mL と 0.25%粗グルコアミラーゼ液のダビアーゼ K-27<sup>26)</sup>水溶液 0.5mL (ダビアーゼ K-27 (ナガセ生化学工業 (株)、粉末活性 20,000AUN/g 以上 ; 1 AUN は 1.2%澱粉 (pH4.5) 5mL と酵素液 1mL を混合し、40℃で 20 分間作用させた時、10 分間に 1mg のグルコースに相当する還元力を生成させる活性)) は 37℃、pH4.8 で 1 分間に 1  $\mu$  mole のグルコースを生成する酵素量) を加える。これを 40℃で反応させた。反応 1 時間後と 2 時間後に 100  $\mu$  L の反応液を採取し、沸騰湯浴中で加熱している 1.9mL の蒸留水の入った試験管に入れて 10 分間加熱することにより、酵素反応を停止させるとともに澱粉粒を糊化させた。この液の全糖量をフェノール-硫酸法<sup>27)</sup>で、生成したグルコース量を glucose oxidase-peroxidase 法で測定し、分解率を算出した。

### ヨウ素・澱粉複合体吸収曲線の測定

アマランス澱粉 7～8 mg を試験管に秤取り、0.5mL の蒸留水で懸濁しながら 0.5mL の 2N 水酸化ナトリウムを加えよく攪拌した。それを 5℃で一晩放置してアマランス澱粉を糊化させた。その後 1/9N 酢酸水溶液を加え中和させた。糊液濃度をフェノール・硫酸法による全糖量測定によって算出し、澱粉試料 2mg に相当する液量の糊液を 50mL 容のメスフラスコに入れ、少量のイオン交換水を加えて攪拌した。1%ヨウ素 - 10%ヨウ化カリウム溶液 0.4mL を加え、50mL にイオン交換水で定容した。500～700nm の範囲の吸収スペクトルを自記分光光度計により測定し、最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  および 680nm における吸光度 Blue value(青価)を測定した。

### Jordi Glucose DVB10<sup>4</sup>Å - 10<sup>3</sup>Å 連結カラムを用いた HPLC によるアマランス澱粉のアミロース含量とアミロペクチンの鎖長分布の測定

澱粉試料約 15mg をフタ付き試験管に秤量し、純水 3.5mL を加え 10 分間以上時々振りながら煮沸することにより澱粉を熱糊化させた。室温まで放冷し、1M 酢酸緩衝液(pH3.5)100  $\mu$  L、イソアミラーゼ (*Pseudomonas amyloclavata* 起源, 59,000 units/mL, 林原生物化学研究所) 10  $\mu$  L を加え、45℃で 2.5 時間振とう (60 回/分)させながら、インキュベーションを行った。0.1N 水酸化ナトリウム 200  $\mu$  L、純水 190  $\mu$  L を加え、ナシ型フラスコに移し、3 倍量のエタノールを加え、ロータリーエバポレーターで減圧乾固した。純水 0.5 mL、2N 水酸化ナトリウム 0.5 mL を加えて 5℃で 1 時間放置することにより溶解させた。純水 1.0 mL を加えて試験管に移し、遠心分離を行った。遠心分離後、上清をサンプルインジェクターより Jordi Glucose DVB10<sup>4</sup>Å (7.8×300mm) と 10<sup>3</sup>Å (7.8×300mm) (Alltech)の連結カラムに負荷した。溶離液は 0.1M NaOH : DMSO = 4:1(v/v)、

流速は 0.2mL/min、温度 40℃で行った。検出器には示差屈折計 (Tosoh, RI-8022)、データプロセッサには Tosoh SC-8020 を用いた。

### パルスドアンペロメトリー検出器を用いた高性能陰イオン交換クロマトグラフィーによるアマランス澱粉の単位鎖長分布の測定

試料澱粉をイソアミラーゼで枝切りした生成物のアミロペクチン側鎖の短鎖部分の鎖長分布は、パルスドアンペロメトリー検出器を用いた高速陰イオン交換クロマトグラフィー (High performance anion exchanged chromatography equipped with a pulsed amperometric detection : HPAEC-PAD) 法を用いた Koizumi et al.の方法<sup>28)</sup>の Inouchi et al.の改良法<sup>29)</sup>により測定した。すなわち、ネジ付試験管に試料澱粉を約 5mg 秤り取り、純水 4.69mL を加えて沸騰水浴中に浸し、10 分間よく試験管を攪拌しながら試験管内の試料澱粉を糊化させた。約 40℃まで放冷後、1M 酢酸緩衝液 (pH3.5) およびイソアミラーゼ 10  $\mu$  L を添加し、45℃で 60 回/分で振とうしながら 2.5 時間反応させた。100mM 水酸化ナトリウムを 200  $\mu$  L 加えて反応を停止後、メンブランフィルター ( $\phi$  0.2  $\mu$  m, ADVANTEC) で濾過し、脱気した超純水 5mL を加え、メンブランフィルター ( $\phi$  0.22  $\mu$  m, Millipore) で再度濾過した。その濾液 50  $\mu$  L を Dionex Model DX-300 (Dionex) に負荷し、流速 1 mL/min で Guard column(15 $\times$ 4 mmID)と Carbowac PA-1 (250 $\times$ 4 mmID)を用いて分離し、PAD 上で電圧 300msec:+0.10V, 120msec:+0.60V, 300msec:-0.80V と印加することにより糖を検出した。溶離液として 150mM 水酸化ナトリウム(ElutionA)および 150mM 水酸化ナトリウム-100mM 硝酸ナトリウム(EluentB)を用いた。溶離液のグラジエント条件は、EluentB を 0-5 分 : 40.0-54.1%, 5-10 分 : 54.1-63.5%、10-15 分 : 63.5-70.7%、15-20 分 : 70.7-77.0%、20-25 分 : 77.0-82.9%、25-30 分 : 82.9-88.6%、30-35 分 : 88.6-94.3%、35-40 分 : 94.3-100%として曲線勾配させ、40-50 分間は EluentB 100%で溶出させた。得られた各分子鎖の検出ピークの重合度別面積パーセントを算出した後、重合度 6~12 をフラクション A (fraction ; Fr.A)、重合度 13~36 を Fr.B1、重合度 37 以上を Fr.B2 とし、それぞれのフラクションのピーク面積割合を算出した。

### micro DSCⅢによるアマランスの澱粉の糊化温度と糊化熱量の測定

調製澱粉約 25mg をハステロイド製 DSC 容器に精秤し、これに澱粉乾燥重量に対して一定量の蒸留水を加えてネジ蓋をすることによって密封し、試料用容器とした。また、対照試料として試料用容器に加えたイオン交換水の量より約 10%多いイオン交換水を加えてネジ蓋をすることによって対照用容器とした。micro DSC III (SETARAM) に試料用容器と対照用容器の両方を装填した。測定温度範囲は 25~120℃、昇温速度は 1℃/min で行った。得られた吸収曲線からそれぞれの糊化開始温度(Onset temperature ;  $T_o$ )、糊化ピーク温度(Peak temperature ;  $T_p$ )、糊化終了温度(Conclusion temperature ;  $T_c$ )、糊化熱量( $\Delta H$ )を求めた。糊化開始温度はベースラインと吸熱曲線の低温側の最大傾斜との交点、糊化終了温度はベースラインの吸熱曲線の高温側の最大傾斜との交点から求め、糊化ピーク温度は吸熱のピーク時の温度から求めた。

## 結果と考察

### アマランス穀粒からの澱粉の調製および穀粒中の澱粉含量

## アマランス澱粉の構造と物性

以前、当研究室で行ったイソアミルアルコールを用いてアマランス穀粒中のタンパク質を可溶化した後に除去する Schoch の方法<sup>30)</sup>を用いると、アマランス澱粉粒径は約  $1\mu\text{m}$  と非常に小さい澱粉粒のため、遠心分離により水とイソアミルアルコールの二層となり、その界面に浮遊する変性したタンパク質にアマランス澱粉粒が取り込まれ、澱粉粒を遠心分離によって遠沈管の底部に充分沈殿させて回収することは困難であった。そのため、中国産アマランス穀粒からの澱粉の回収率は 22.1~43.4%と低い値を示した（詳細なデータは省略）。そこで今回の実験では、信州大学から供与いただいた中南米産アマランス穀粒試料が風乾重量で約 0.5 g 程度と少量であったため、中国産アマランス穀粒試料も含め、常法のイソアミルアルコールを用いることなく冷アルカリ浸漬法を用いて穀粒中のタンパク質の除去を行った。その結果、穀粒からの澱粉の回収率は 40.2~57.9%（表 1）にまで向上し、イソアミルアルコールを用いた調製法よりも明らかに高い回収率で澱粉試料を調製することができた。

中国産アマランス穀粒を用いて穀粒中の澱粉含量を測定した結果、試料間の澱粉含量に大きな違いが見られず、61.1~63.7%と約 60%の澱粉含量を示した（表 2）。この結果はすでに報告されている他のアマランス種子の結果<sup>7),31)</sup>とほぼ一致していた。

### 中国産アマランス澱粉の粗グルコアミラーゼによる消化性

中国産アマランス澱粉の粗グルコアミラーゼによる消化性を調べた結果、いずれのアマランス澱粉も反応 1 時間、2 時間ともに市販のノーマルトウモロコシ澱粉よりも高い分解率を示した（表 2）。これは一般に小粒澱粉は単位重量あたりの表面積が大きくなるため、大粒澱粉と比較して酵素の吸着を受けやすく、従って高い消化性を示すと考えられる。

表2 中国産アマランスの穀粒中の澱粉含量と澱粉粒の酵素に対する消化性

主な生産地	試料名	穀粒切片の ヨウ素呈色 による識別	穀粒中の 澱粉含量 (%)	グルコアミラーゼのよる分解率 (%)	
				反応1 時間	反応2 時間
中国	<i>A.cruentus</i> M7	モチ	62.5	58.0	91.2
	<i>A.cruentus</i> R104	モチ	63.7	59.1	89.8
	<i>A.cruentus</i> K350	低アミロース	62.8	72.5	93.8
	<i>A.cruentus</i> K459	低アミロース	63.3	66.5	92.6
	<i>A.cruentus</i> K112	ウルチ	61.1	66.8	89.9
	<i>A.hybridus</i> D88-1	モチ	63.0	66.4	88.5
ノーマルトウモロコシ澱粉(比較試料)				18.6	39.9

### ヨウ素・澱粉複合体吸収曲線

ヨウ素液で染色した穀粒切片の色調が赤、赤紫、青紫となったことから、それらの穀粒をそれぞれモチ性、低アミロース性、ウルチ性と識別した。そして調製した試料澱粉について、そのヨウ素吸収曲線から読み取った最大吸収波長( $\lambda_{\text{max}}$ )は、モチ種で 515~537nm、低アミロース種で 542~551nm、ウルチ種で 580~610nm の範囲で観察された。一方、青価は、モチ種で 0.05~0.09、低アミロース種で 0.1~0.18、ウルチ種で 0.2 以上であった(表 1)。これらの結果はヨウ素液で染色した穀粒切片の色調から判断した穀粒澱粉のモチ性、低アミロース性、ウルチ性の判断と一致していた。また、今までモチ種澱粉の存在が知られていない *A. caudatus* の調製澱粉の  $\lambda_{\text{max}}$  の値が典型的なモチ種澱粉で観察される値を示していることから、*A. caudatus* にモチ種が存在すると考えられた。

## Jordi Glucose DVB10<sup>4</sup>Å - 10<sup>3</sup>Å 連結カラムを用いた HPLC

Jordi Glucose DVB10<sup>4</sup>Å - 10<sup>3</sup>Å 連結カラムを用いた枝切り後のノーマルトウモロコシ澱粉の HPLC の溶出曲線を図 1 に示した。またアマランスのモチ種澱粉、低アミロース澱粉、ウルチ種澱粉の HPLC 溶出曲線をそれぞれ図 2、3、4 に示した。ノーマルトウモロコシ澱粉に比べてアマランス澱粉はアミロペクチンの短鎖画分に相当する Fr.3 の溶出曲線の低分子側にショルダーが観察された。このことからアマランス澱粉にはアミロペクチンの短鎖の割合が多いということがわかった。またアミロースに相当する Fr.1 含量がどの試料もノーマルトウモロコシ澱粉よりも低く、低アミロース種のアマランス澱粉のアミロース含量は 2.2~4.5% の範囲、ウルチ種は 10.2~23.6% の範囲で観察された (表 3)。穀粒の切片のヨウ素呈色反応で判定したモチ性アマランス試料のいずれの調製澱粉にもアミロースに相当する Fr.1 が存在しなかったことから、これらのマランス試料がモチ性であることを確認することができた。

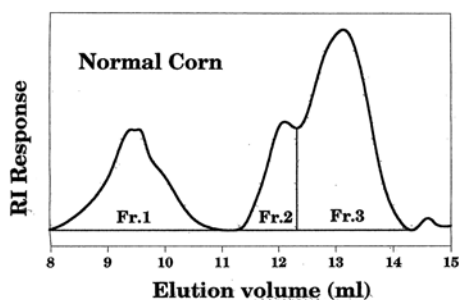


図 1 ノーマルトウモロコシ澱粉の HPLC 溶出曲線

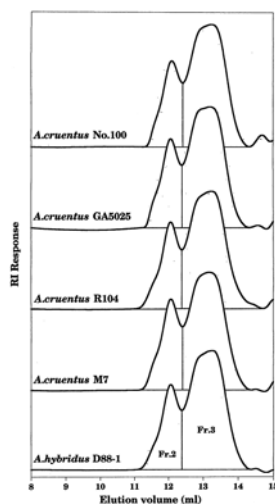


図 2 モチ性アマランス澱粉の HPLC 溶出曲線

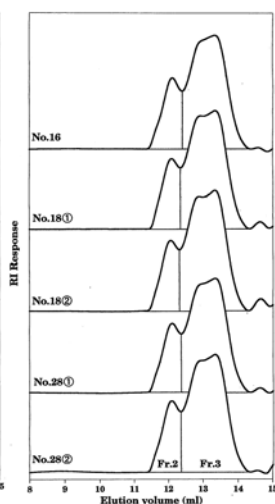


図 3 低アミロース性アマランス澱粉の HPLC 溶出曲線

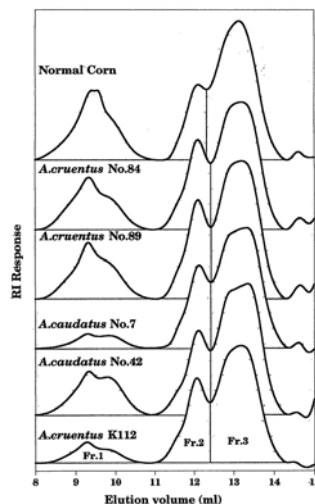
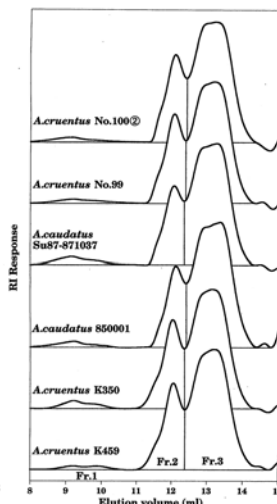


図 4 ウルチ性アマランス澱粉の HPLC 溶出曲線



## アマランス澱粉の構造と物性

表3 HPLCによるアマランス澱粉のフラクション割合

主な生産地	試料名	穀粒切片のヨウ素 呈色による識別	Fr.1 (%)	Fr.2 (%)	Fr.3 (%)	Fr.3 Fr.2
中南米	<i>A.cruentus</i> No.100† @	モチ	0.0	27.2	72.8	2.7
	<i>A.cruentus</i> GA5025	モチ	0.0	33.9	66.1	2.0
	<i>A.cruentus</i> No.100† A	低アミロース	2.8	26.2	71.0	2.7
	<i>A.cruentus</i> No.99	低アミロース	2.8	27.1	70.1	2.6
	<i>A.cruentus</i> No.84	ウルチ	23.6	21.9	54.5	2.5
	<i>A.cruentus</i> No.89	ウルチ	21.3	22.4	56.3	2.5
中南米	<i>A.caudatus</i> No.16	モチ	0.0	23.7	76.3	3.2
	<i>A.caudatus</i> No.18† @	モチ	0.0	21.1	78.9	3.7
	<i>A.caudatus</i> No.18† A	モチ	0.0	20.3	79.7	3.9
	<i>A.caudatus</i> No.28† @	モチ	0.0	22.2	77.8	3.5
	<i>A.caudatus</i> No.28† A	モチ	0.0	22.2	77.8	3.5
	<i>A.caudatus</i> 850001	低アミロース	3.2	23.0	73.8	3.2
	<i>A.caudatus</i> Su87-871037	低アミロース	4.5	23.4	72.1	3.1
	<i>A.caudatus</i> No.7	ウルチ	12.6	22.1	65.3	3.0
	<i>A.caudatus</i> No.42	ウルチ	20.9	20.5	58.6	2.9
中国	<i>A.cruentus</i> M7	モチ	0.0	30.0	70.0	2.3
	<i>A.cruentus</i> R104	モチ	0.0	28.4	71.6	2.5
	<i>A.cruentus</i> K350	低アミロース	4.0	27.9	68.1	2.4
	<i>A.cruentus</i> K459	低アミロース	2.2	27.3	70.5	2.6
	<i>A.cruentus</i> K112	ウルチ	10.1	26.3	63.6	2.4
	<i>A.hybridus</i> D88-1	モチ	0.0	27.6	72.4	2.6
normal maize(比較試料)			22.0	16.6	61.4	3.7

### HPAEC-PAD 法によるアミロペクチンの短鎖領域の側鎖長分布

パルスドアンペロメトリー検出器を用いた高性能陰イオン交換クロマトグラフィーを用い、イソアミラーゼで枝切りしたアマランス澱粉とモチトウモロコシ澱粉のアミロペクチンの短鎖領域の単位鎖長分布を比較した。その結果、アマランスのアミロペクチンでは重合度 6~12 の側鎖画分の Fr.A の割合が高く、重合度 13~36 の側鎖画分の Fr.B1 の割合が低い傾向が観察された(表4)。*A.cruentus* および *A.hybridus* の Fr.A 含量が 30.2~33.3%の範囲で観察されたのに比べて、*A. caudatus* の Fr.A 含量は 35.0~39.6%と高かったことから、*A. caudatus* は *A.cruentus* および *A.hybridus* よりもアミロペクチンの短鎖割合が高いことが明らかとなった。

表4 アマランス澱粉のアミロペクチン単位鎖のフラクション割合

主な生産地	試料名	穀粒切片のヨウ素 呈色による識別	Fr.A (%)	Fr.B1 (%)	Fr.B2 (%)
中南米	<i>A.cruentus</i> No.100† @	モチ	33.3	61.9	4.8
	<i>A.cruentus</i> GA5025	モチ	33.2	61.2	5.6
	<i>A.cruentus</i> No.100† A	低アミロース	33.2	61.5	5.3
	<i>A.cruentus</i> No.99	低アミロース	31.2	64.5	4.3
	<i>A.cruentus</i> No.84	ウルチ	31.1	63.4	5.5
	<i>A.cruentus</i> No.89	ウルチ	30.6	64.4	5.0
中南米	<i>A.caudatus</i> No.16	モチ	35.4	60.0	4.1
	<i>A.caudatus</i> No.18† @	モチ	36.3	59.4	4.3
	<i>A.caudatus</i> No.18† A	モチ	36.6	59.2	4.2
	<i>A.caudatus</i> No.28† @	モチ	39.6	57.0	3.4
	<i>A.caudatus</i> No.28† A	モチ	37.0	59.2	3.8
	<i>A.caudatus</i> 850001	低アミロース	36.7	59.7	3.6
	<i>A.caudatus</i> Su87-871037	低アミロース	36.8	59.0	4.2
	<i>A.caudatus</i> No.7	ウルチ	35.0	59.4	5.6
	<i>A.caudatus</i> No.42	ウルチ	36.1	59.5	4.4
中国	<i>A.cruentus</i> M7	モチ	30.8	63.3	5.9
	<i>A.cruentus</i> R104	モチ	30.6	62.2	7.2
	<i>A.cruentus</i> K350	低アミロース	31.7	61.1	7.2
	<i>A.cruentus</i> K459	低アミロース	30.2	61.1	8.7
	<i>A.cruentus</i> K112	ウルチ	30.9	61.4	7.7
	<i>A.hybridus</i> D88-1	モチ	31.6	59.2	9.2
waxy maize(比較試料)			23.7	71.8	4.5

Fr.A(%): 6 ≤ アミロペクチンの側鎖の重合度 ≤ 12

Fr.B1(%): 13 ≤ アミロペクチンの側鎖の重合度 ≤ 36

Fr.B2(%): 37 ≤ アミロペクチンの側鎖の重合度

## micro DSC IIIによるマランス澱粉の糊化特性

図5に micro DSC III により測定したアマランス澱粉の吸熱曲線を示した。吸熱曲線より澱粉の糊化温度と糊化熱量を測定した結果、*A.cruentus* および *A.hybridus* の澱粉ではトウモロコシ澱粉とほぼ同じ、あるいは少し高い糊化温度を示した。一方、*A. caudatus* ではかなり低い糊化温度を示した（表5）。一般に澱粉のアミロペクチンの短い側鎖割合が高いと糊化温度が低くなる<sup>32)</sup>ことから、*A. caudatus* の澱粉のアミロペクチンの短い側鎖（6～12 量体）の割合の Fr.A の含量は *A.cruentus* や *A.hybridus* よりも高く、糊化温度は低いという同様な結果が得られたものと考えられる。

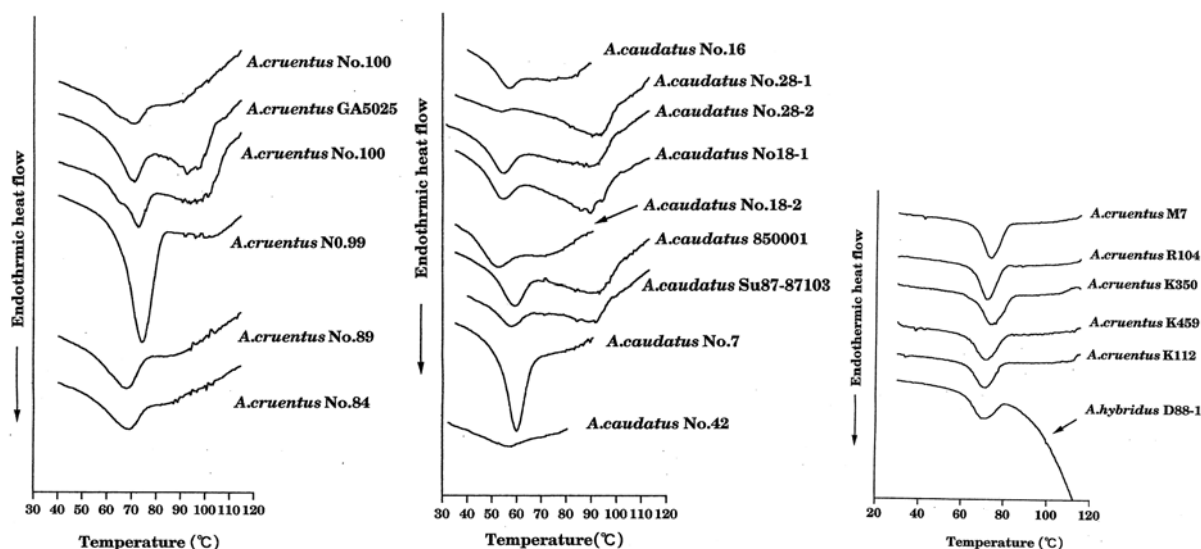


図5 アマランス澱粉の吸熱曲線

表5 micro DSC IIIによるアマランス澱粉の糊化特性

主な生産地	試料名	穀粒切片的ヨウ素 呈色による識別	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
中南米	<i>A.cruentus</i> No.100# @	モチ	57.1	70.3	77.4	2.2
	<i>A.cruentus</i> GA5025	モチ	61.2	70.8	76.5	2.8
	<i>A.cruentus</i> No.100# A	低アミロース	57.7	72.7	77.8	4.1
	<i>A.cruentus</i> No.99	低アミロース	65.3	74.3	81.9	12.5
	<i>A.cruentus</i> No.84	ウルチ	52.7	69.0	76.4	3.9
	<i>A.cruentus</i> No.89	ウルチ	51.6	68.3	75.8	5.1
中南米	<i>A.caudatus</i> No.16	モチ	49.9	56.5	62.1	1.0
	<i>A.caudatus</i> No.18# @	モチ	45.7	54.2	61.6	1.8
	<i>A.caudatus</i> No.18# A	モチ	42.3	51.8	61.1	1.8
	<i>A.caudatus</i> No.28# @	モチ	45.0	54.0	58.2	0.3
	<i>A.caudatus</i> No.28# A	モチ	46.7	54.2	61.6	2.4
	<i>A.caudatus</i> 850001	低アミロース	59.4	59.2	66.2	2.8
	<i>A.caudatus</i> Su87-871037	低アミロース	50.1	57.7	64.3	1.4
	<i>A.caudatus</i> No.7	ウルチ	52.3	60.0	66.5	6.3
	<i>A.caudatus</i> No.42	ウルチ	41.1	56.3	66.2	0.8
中国	<i>A.cruentus</i> M7	モチ	66.6	73.7	80.8	12.8
	<i>A.cruentus</i> R104	モチ	65.1	71.5	79.5	13.1
	<i>A.cruentus</i> K350	低アミロース	66.6	76.1	82.6	13.2
	<i>A.cruentus</i> K459	低アミロース	64.3	71.8	80.0	12.7
	<i>A.cruentus</i> K112	ウルチ	63.1	71.6	78.7	10.0
	<i>A.hybridus</i> D88-1	モチ	63.2	69.3	76.7	10.2
waxy maize(比較試料)			62.5	68.1	78.6	14.3

## アマランス澱粉の構造と物性

澱粉と水の割合が 1:2.5(w/w)で測定したとき、高温側に吸熱ピークを示す試料がいくつか見られた(図 5、6)。一般に高温での吸熱ピークは澱粉が充分糊化するのに必要な水が不足している条件で観察されることが Donovan らによって報告されている<sup>33)</sup>。澱粉粒は規則性の高い微結晶領域(主としてアミロペクチンが関与していると考えられている)と非晶質領域とから成り立ち、水に浸漬されたときに膨潤するのはこの非晶質領域であると考えられる。水が十分に存在するとき、温度が上昇すると、この非晶質領域で広範囲に水和と膨潤が生じ、この部分での運動性が高まってくると微結晶が破壊されやすくなり、微結晶領域の融解が促進され、微結晶を構成する鎖の水和と転移を狭い温度範囲で起こる。したがって、過剰の水の存在で吸熱ピークは狭い温度範囲の単一ピークになる。澱粉と水の割合が 1:2.5 のときは高温側の吸熱ピークを示す試料がいくつか観察されたが、澱粉と水の割合を 1:5 で測定した結果、高温側の吸熱ピークを示す試料澱粉はなくなった(データ省略)。これよりアマランス澱粉の中には、充分糊化するためには澱粉の 2.5 倍量以上の水が必要とするものがあることが予想された。これらのことを明らかにするためには、さらに研究を進める必要があると考えられる。

## 結論

これらの実験の結果よりアマランス澱粉はトウモロコシ澱粉に比べてアミロペクチンの短鎖の割合が多いということがわかった。また、*A. cruentus* に比べて *A. caudatus* の澱粉のほうがアミロペクチンの短い側鎖の割合が高く、糊化温度が低い傾向が見られた。*A. caudatus* の澱粉にはモチ種の存在が知られていなかったが、今回の研究結果により、*A. caudatus* にモチ種の存在が確認された。

## 文献

- 1) Sauer, J. D., *Ann. Mol. Bot. Gard.*, **54**, 103-137 (1967).
- 2) Safford, W. E. *Science*, N.S. **44**, 870 (1916).
- 3) 阪本寧男, 澱粉科学, **29**, 41-55 (1982).
- 4) Downton, W. J. S. *World Crops*, **25**, 20 (1973).
- 5) Danz, R. A. and Lupton, J. R. *Cereal Food World*, **37**, 489-492 (1992).
- 6) Konishi, Y. et al., Abstract of the 7<sup>th</sup> Asian Congress of Nutrition, p.280 (1995).
- 7) Konishi, Y., Nojima, H., Okuno, K., Asaoka, M. and Fuwa, H., *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 1965-1971 (1985).
- 8) Sugimoto, Y., Yamada, Y., Sakamoto, S. and Fuwa, H., *Starch/Stärke*, **33**, 112-116 (1981).
- 9) Tomita, Y., Sugimoto, Y., Sakamoto, S. and Fuwa, H., *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* **27**, 471-484 (1981).
- 10) Okuno, K., Sakaguchi, S. *J. Heredity*, **73**, 467(1982).
- 11) 杉本温美, 西原公恵, 不破英次, 澱粉科学, **33**, 169-176 (1986).
- 12) 杉本温美, 西原公恵, 阿部一博, 藤田修三, 不破英次, 澱粉科学, **34**, 1-10 (1987).
- 13) 杉本温美, 山下安代, 国重直美, 不破英次, 応用糖質科学, **42**, 223-229 (1995).
- 14) Paredes-Lopez, O., Schevenin, M. L., Hernandez-Lopez, D. and Carabez-Trejo, A., *Starch/Stärke*, **41**, 205-207

(1989).

- 15) Barba de la Rosa, A. P., Peredes-Lopez, O., Carebez-Trejo, A. And Ordorica-Falomir, C., *Starch/Stärke*, **41**, 424-4 28 (1989).
- 16) Paredes-Lopez, O., Hernandez-Lopez, D., *Starch/Stärke*, **43**, 57-61 (1991).
- 17) Perez, E., Bahnassey, Y. A. and Breene, W. M., *Starch/Stärke*, **45**, 211-214 (1993).
- 18) Perez, E., Bahnassey, Y. A. and Breene, W. M., *Starch/Stärke*, **45**, 215-220 (1993).
- 19) Uriyapongson, L. and Rayas-Duarte, P., *Cereal Chem.*, **71**, 571-577 (1994).
- 20) Bahnassey, Y. A. and Breene, W. M., *Starch/Stärke*, **46**, 134-141 (1994).
- 21) Hoover, R., Sinnott, A. W. and Perera, C., *Starch/Stärke*, **50**, 456-463 (1998).
- 22) Qian, J. Y., Kuhn, M., *Starch/Stärke*, **51**, 116-120 (1999).
- 23) Dekker, R. F. H. and Richards, G. N., *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 441-444 (1971).
- 24) Lloid, J. B. and Whelan, W. J., *Anal. Biochem.*, **30**, 467-473 (1973).
- 25) Ikawa, Y., Glover, D. V., Sugimoto, Y. and Fuwa, H., *Starch/Stärke*, **33**, 9-13 (1981).
- 26) 安部淳一, ベルグマン, フレデリコ W., 小幡和哲, 檜作進, *澱粉科学*, **32**, 128-135 (1985).
- 27) Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F., *Anal. Chem.*, **28**, 350-356 (1956).
- 28) Koizumi, K., Fukuda, M. and Hizukuri, S., *J. Chromatogr.*, **585**, 233-238 (1991).
- 29) Inouchi N., Nishi, K., Tanaka, S., Asai, M., Kawase, Y., Hata, Konishi, Y., Yue. S., and H. Fuwa, *J. Appl. Glycosci.*, **46**, 233-240 (1999).
- 30) Schoch, T.J. in *Method in Enzymol*, Vol.III, Colowick, S. P. and Kaplan, N., Kaplan, O. eds., academic Press, New York, p.5 (1954).
- 31) 今村経明, 三宅妙子, 武政睦子, *調理科学*, **25**, 216-221 (1992).
- 32) Horibata, T., Nakamoto, N., Fuwa H. and Inouchi, N., *J. Appl. Glycosci.*, 303-313 (2004)
- 33) Donovan, J. W., *Biopolymers*, **18**, 263-275 (1979).

\*\*\*\*\*

Annu. Rep. Fac. Life Sci. Biotechnol., Fukuyama Univ. (9), 27-39 (2011)

### Structure and physicochemical properties of amaranth starches

Naoyoshi Inouchi <sup>a,\*</sup>, Kyohei Taguchi <sup>a</sup>, Yuri Maeda <sup>a</sup> and Hidetsugu Fuwa <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Applied Biological Science, and <sup>b</sup> Department of Nutrition and Life Science,

Faculty of Life Science and Biotechnology,

Fukuyama University, Fukuyama, Hiroshima 729-0292, Japan

We investigated the structure and physicochemical properties of starches of *Amaranthus* (*A.*) *cruentus* and *A. caudatus* from different places of origin. Amaranth has potential agricultural importance because its seeds are generally higher in protein, fat, ash, and fiber in comparison to common cereals. Moreover, the amino acid balance of these seeds is better than that of wheat and maize because the first limiting amino acids, lysine, is present in a relatively higher amount in these seeds. However, the main components of the seeds are starches. It is also known that the size of amaranth starch is small (mean particle size, around 1-1.5  $\mu$  m) and starch granules of amaranth are easily hydrolysed by amylase. Sample seeds of 11 samples of *A. cruentus* (place of origin: Mexico, USA and Guatemala and China) and one sample of *A. hybridus* (China) and 9 samples of *A. caudatus* (place of origin: Bolivia, Nepal, Argentina and Peru) were harvested on the farm of Shinshu University in the year 2000. Commercial normal and waxy maize starches were used as references. Starch granules were prepared from mature grains of amaranth by the cold alkali steeping method. Measurement of absorption spectra of iodine-starch complex, HPLC and HPAEC-PAD of debranched starch, DSC of starch were performed. The elution profiles of chain-length distributions of isoamylase-debranched starches were also investigated by HPLC. Fractin 1(Fr.1) contents corresponding to the amylose fraction of the starch samples of grains stained to brown by iodine solution were 0%. Therefore, it was demonstrated that the starch samples of grains stained to brown by iodine solution were waxy type. These are the first findings for waxy type of *A. caudatus*. The amounts of chains with DP from 6 to 12 of all starch samples of *A. caudatus* were higher than those of *A. cruentus*. The peak temperature( $T_p$ ) of amaranth starches of *A. caudatus* were lower compared with *A. cruentus*. These results show that the high negative correlation between gelatinization temperature and the ratio of unit chains of a DP from 6 to 12 of amylopectin can be observed in amaranth starches.

**Key words:** Amaranth, starch, waxy, *A.cruentus*, *A.caudatus*